ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 AVRIL 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CALCUL FONCTIONNEL. — *Fonctionnelles intervenant dans la discussion d'une équation de Fredholm.* Note de M. **Joseph Pérès.**

1. L. Malavard a établi ([1]), par un procédé très direct, d'intéressantes relations entre les répartitions de circulation d'ailes différant par leur forme en plan et leur gauchissement. L'une des formules obtenues, la relation (3) de la Note citée, entre les *effets de gauchissement* de deux ailes, a une certaine analogie avec la relation.

$$h(\mathrm{M}, \mathrm{P}; \lambda) - h(\mathrm{M}, \mathrm{P}; \mu) = (\mu - \lambda)\int_{\mathrm{S}} h(\mathrm{M}, \mathrm{Q}; \lambda) h(\mathrm{Q}, \mathrm{P}; \mu)\, d\mathrm{Q} \tag{1}$$

vérifiée par le noyau résolvant h de l'équation de Fredholm

$$\varphi(\mathrm{M}) - \lambda\int_{\mathrm{S}} \mathrm{H}(\mathrm{M}, \mathrm{Q})\varphi(\mathrm{Q})\, d\mathrm{Q} = f(\mathrm{M}) \tag{2}$$

[φ est l'inconnue, dQ l'élément d'étendue du domaine (S) auquel appartiennent les *points* M, P, Q]; elle s'y réduit d'ailleurs dans le cas d'ailes dont les formes en plan sont affines.

2. Il est aisé de voir que l'équation (3) de Malavard est la généralisation de (1) lorsque, au lieu d'envisager le noyau résolvant en dépendance du paramètre constant λ, on l'envisage comme fonctionnelle d'un paramètre-fonction (ou argument) $\theta(\mathrm{Q})$ introduit dans (2) *sous le signe d'intégration.*

Je remplace donc dans (2) le noyau H par $\mathrm{H}(\mathrm{M}, \mathrm{Q})\,\theta(\mathrm{Q})$ et, négligeant le paramètre λ, je considère les fonctionnelles de $\theta(\mathrm{Q})$ qui interviennent dans l'étude de l'équation

$$\varphi(\mathrm{M}) - \int_{\mathrm{S}} \mathrm{H}(\mathrm{M}, \mathrm{Q})\theta(\mathrm{Q})\varphi(\mathrm{Q})\, d\mathrm{Q} = f(\mathrm{M}). \tag{3}$$

C'est là une idée bien naturelle, les problèmes de Physique mathématique

---

([1]) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 105.

amenant, suivant les cas, au paramètre λ ou au paramètre-fonction $\theta(Q)$. Elle n'a pas été exploitée à ma connaissance et la présente Note pourra appeler l'attention sur un point de vue qui mérite certainement d'être développé.

3. Le noyau résolvant de $H(M, Q)\,\theta(Q)$ contient $\theta(Q)$ en facteur; l'écrivant $h_\theta(M, Q)\,\theta(Q)$, nous conserverons la dénomination noyau résolvant pour la fonction $h_\theta(M, Q)$. Soit Δ_θ le déterminant de Fredholm de $H(M, Q)\,\theta(Q)$; les mineurs correspondants ont respectivement les facteurs $\theta(Q)$, $\theta(Q)\,\theta(R)$ etc., que nous supprimerons, en gardant la dénomination *mineur* et les notations $\Delta_\theta\begin{pmatrix}M\\Q\end{pmatrix}$, $\Delta_\theta\begin{pmatrix}MN\\QR\end{pmatrix}$, ... pour les fonctions ainsi obtenues. Toutes les formules classiques concernant Δ_θ et les mineurs restent valables, en remplaçant dans les intégrales chaque différentielle dQ par $\theta(Q)\,dQ$.

Il est clair que h_θ existe pourvu que θ n'annule pas la fonctionnelle Δ_θ et qu'il vérifie

$$(4)\qquad h_\theta(M, P) + H(M, P) = \overline{h_\theta \theta H} = \overline{H \theta h_\theta},$$

le trait désignant des compositions *par l'intermédiaire de* θ

$$\overline{h_\theta \theta H} = \int_S h_\theta(M, Q)\,\theta(Q)\,H(Q, P)\,dQ.$$

Considérant une autre fonction θ, soit $\omega(Q)$; on a de même

$$(4')\qquad h_\omega + H = \overline{h_\omega \omega H} = \overline{H \omega h_\omega},$$

d'où, par soustraction,

$$(5)\qquad h_\theta - h_\omega = \overline{H \theta h_\theta} - \overline{h_\omega \omega H}.$$

Mais (4) et (4′) donnent aussi

$$\overline{h_\omega \omega H \theta h_\theta} = \overline{H \theta h_\theta} + \overline{h_\omega \theta h_\theta} = \overline{h_\omega \omega h_\theta} + \overline{h_\omega \omega H},$$

ce qui permet de passer de (5) à

$$(6)\qquad h_\theta - h_\omega = \overline{h_\omega(\omega - \theta) h_\theta} = \overline{h_\theta(\omega - \theta) h_\omega}.$$

C'est l'équation que nous avions en vue, qui généralise (1). On notera que h_θ et h_ω sont permutables dans la composition par l'intermédiaire de $\omega - \theta$. On vérifiera facilement qu'une fonctionnelle vérifiant (6) est bien déterminée par sa valeur pour une $\theta(Q)$ assignée.

Donnant à θ, la variation $\delta\theta$, il est évident, d'après (6), que

$$(7)\qquad \delta h_\theta(M, P) = -\overline{h_\theta \delta\theta h_\theta} = -\int_S h_\theta(M, Q)\,\delta\theta(Q)\,h_\theta(Q, P)\,dQ.$$

C'est une équation aux différentielles fonctionnelles pour h_θ, qui, inversement,

entraîne (6). Posant en effet

$$U = h_\theta - h_\omega - \overline{h_\omega(\omega - \theta)h_\theta},$$

et calculant δU on a, compte tenu de (7),

$$\delta U = -\overline{U\,\delta\theta\,h_\theta},$$

relation homogène qui, sous des conditions très larges, entraînera $U \equiv 0$.

4. Pour un noyau H donné la fonction h_θ a pour singularité les arguments $\theta(Q)$ qui annulent Δ_θ. Ce sont les *arguments fondamentaux*, auxquels correspondent des solutions fondamentales $\Phi(M)$ et $\Psi(M)$ des équations homogènes associées.

$$(8)\qquad \Phi(M) - \int_S H(M, Q)\,\theta(Q)\,\Phi(Q)\,dQ = 0,$$

$$(8')\qquad \Psi(M) - \int_S H(Q, M)\,\theta(Q)\,\Psi(Q)\,dQ = 0.$$

L'équation $\Delta_\theta = 0$ définit, dans l'espace fonctionnel, une hypersurface fondamentale (F) qu'il serait intéressant d'étudier, de même que l'on étudie usuellement le spectre des valeurs fondamentales λ d'une équation telle que (1) : un spectre de λ est d'ailleurs obtenu par intersection de (F) avec une droite de l'espace fonctionnel. Je me bornerai ici à quelques remarques sur l'étude de (F) au voisinage d'un point *régulier*. Je suppose que, les fonctions considérées étant par exemple continues, l'analyse de Fredholm soit applicable et je dirai qu'un point de (F) obtenu pour l'argument $\theta(Q)$ est régulier lorsque $\Delta_\theta\begin{pmatrix}Q\\Q\end{pmatrix}$ n'est pas identiquement nul $\left[\text{donc de même le premier mineur } \Delta_\theta\begin{pmatrix}P\\Q\end{pmatrix}\right]$. Il est facile dans ces conditions de caractériser les variations $\delta\theta$, $\delta\Phi$, $\delta\Psi$ lorsqu'on passe, sur (F), à un point voisin.

On vérifie aisément que, en général,

$$(9)\qquad \delta\Delta_\theta = -\int_S \Delta_\theta\begin{pmatrix}Q\\Q\end{pmatrix}\delta\theta(Q)\,dQ,$$

et, pour une variation sur (F), le second membre doit être nul : les variations $\delta\theta$ sont donc caractérisées par *l'orthogonalité* avec $\Delta_\theta\begin{pmatrix}Q\\Q\end{pmatrix}$ qui définit la *normale* à l'hypersurface (F). Les solutions fondamentales Φ et Ψ sont uniques, à un facteur constant près (dans le cas auquel nous nous limitons) et (8) entraîne

$$(10)\qquad \delta\Phi(M) - \int_S H(M, Q)\,\delta\Phi(Q)\,\theta(Q)\,dQ = \int_S H(M, Q)\,\Phi(Q)\,\delta\theta(Q)\,dQ,$$

qui détermine $\delta\Phi$ (avec un arbitraire évident, Φ n'étant défini qu'à un facteur près). On obtiendra sans peine diverses expressions de $\delta\Phi$, par exemple

$$(11)\qquad \delta\Phi(M) = -\int_S \Delta_\theta\begin{pmatrix}M\ Q\\P_0\ Q\end{pmatrix}\delta\theta(Q)\,dQ.$$

5. Il y aurait lieu d'étudier les singularités de (F) et la façon dont apparaissent les solutions fondamentales multiples. Je n'insiste pas, et j'indiquerai en terminant comment les fonctionnelles h_0 interviennent dans la théorie de l'aile.

Soit en général une relation fonctionnelle

$$f(M) = \mathcal{F}[\varphi, M], \tag{12}$$

où $\mathcal{F}$ est fonctionnelle de φ dans le domaine (S) et dépend du point M, dont on sache (dans certain champ fonctionnel) effectuer l'inversion par la formule

$$\varphi(M) = -\int_S H(M, Q) f(Q)\, dQ. \tag{13}$$

Il pourra arriver que la fonctionnelle $\mathcal{F}$ ne soit pas explicitée et corresponde par exemple à un problème d'intégration d'une équation aux dérivées partielles dans un domaine (D) avec une condition à la frontière (S) de ce domaine.

Soit alors à inverser la relation

$$f(M) - \theta(M)\varphi(M) = \mathcal{F}[\varphi, M], \tag{14}$$

on aura pour φ l'équation intégrale

$$\varphi(M) - \int_S H(M, Q)\theta(Q)\varphi(Q)\, dQ = -\int_S H(M, Q) f(Q)\, dQ \tag{15}$$

d'où l'on tire immédiatement, compte tenu de (4),

$$\varphi(M) = \int_S h_\theta(M, Q) f(Q)\, dQ. \tag{16}$$

Dans le problème de l'aile, (S) est le segment portant $-1 < x < +1$, φ la circulation $\Gamma(x)$, f l'angle d'attaque géométrique $\alpha(x)$, $\mathcal{F}$ la fonctionnelle qui définit l'angle induit $\alpha_i(x)$. L'équation fondamentale

$$\Gamma(x) = kl(x)[\alpha(x) - \alpha_i(x)]$$

(notations de la Note citée) est du type (14), et la marche qui nous amène à (15) est celle qui a été suivie par Gebelein. Nous passons immédiatement à (16), θ étant $1/kl(x)$ et la relation fonctionnelle (3) de L. Malavard s'identifie avec la précédente (6).

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur l'agglomération des cendres de pyrites.* Note de MM. **Georges Charpy** et **René Clavère.**

Le grillage de la pyrite, pour la fabrication de l'acide sulfurique, laisse un résidu d'oxyde qui constitue un minerai de fer, particulièrement important pour la France, dans les circonstances actuelles. Ce produit, qui est pulvérulent, doit être aggloméré pour pouvoir être utilisé normalement, et les divers procédés recommandés, dans ce but, donnent des résultats difficilement compa-

rables. Quelques déterminations réalisées dans le laboratoire, peuvent donc présenter un certain intérêt.

Nous avons étudié d'abord l'influence de la température en soumettant à des chauffages, plus ou moins poussés, des cylindres moulés obtenus par simple compression de cendres de pyrites légèrement humidifiées; après refroidissement, on mesurait la résistance à la compression et aussi la variation de volume. Sur les différents échantillons de pyrites grillées que nous avons examinés, nous avons trouvé ainsi que l'effet du chauffage était pratiquement nul jusqu'à une température un peu supérieure à 900°; au-dessus de 900°, l'agglomération se produit, la résistance à la compression augmente progressivement et régulièrement jusque vers 1350°, où il se produit un commencement de fusion. Les valeurs numériques obtenues pour la résistance à la compression varient beaucoup avec les conditions dans lesquelles on opère, la finesse de granulation, la compression préalable etc.; sur petits échantillons, on obtient couramment des résistances de l'ordre de 100^{kg} par centimètre carré, après chauffage entre 1100° et 1150°, et les résistances allant jusqu'à 200 kg/cm^2, et même au delà, après chauffage entre 1250° et 1300°. A l'échelle industrielle, avec des grains plus grossiers, des compressions moins régulières, on obtient des chiffres sensiblement moindres, d'ailleurs difficiles à mesurer exactement. D'une manière générale, il semble que l'obtention de la solidité, suffisante pour que les agglomérés puissent supporter sans se désagréger toutes les manutentions des opérations métallurgiques, nécessite un chauffage à une température supérieure à 1100°.

En même temps que leur résistance augmente, les agglomérés présentent une variation de volume très accentuée qui va jusqu'à 35 à 40 % pour des chauffages entre 1250° et 1300°.

Les observations qui précèdent s'appliquent aux différents échantillons de pyrite que nous avons étudiés, bien qu'ils présentent des différences importantes, notamment en ce qui concerne la proportion de matières terreuses mélangées à la pyrite, qui va depuis 3 à 4 % jusqu'à 10 %. Il semble donc que, au moins dans cette proportion, la gangue n'intervienne pas dans le phénomène de l'agglomération. Pour le vérifier, nous avons soumis au même traitement de l'oxyde de fer pur obtenu soit par précipitation, à partir d'un sel de fer, soit par oxydation à chaud du métal, sous forme d'oxyde des battitures. Dans les deux cas, nous avons observé les mêmes phénomènes qu'avec les pyrites grillées. Le produit pulvérulent s'agglomère à partir d'une température qui, dans ce cas, est notablement inférieure à 1000° et acquiert une solidité croissante à mesure que l'on chauffe davantage; avec l'oxyde précipité, on a obtenu, à 1250°, une résistance de 250^{kg}, la contraction étant réduite à 18 %; avec les battitures, on a trouvé, à 1250°, 175^{kg} de résistance et 15 % de contraction [1].

---

(1) Il faut noter que certains minerais grillés ne s'agglomèrent pas sensiblement dans les mêmes conditions.

On sait que le chauffage pour agglomération permet aussi une certaine purification des matières traitées : il y a d'abord, si l'on opère au contact de l'air, parachèvement du grillage de la pyrite, dont il reste en général de petites quantités non brûlées. Ici encore, la température joue un rôle important, car on ne peut songer, en pratique, à prolonger la durée du chauffage assez longtemps pour compléter la réaction. Dans tous nos essais, nous avons chauffé pendant le temps juste suffisant pour que la température s'égalise sensiblement jusque dans les parties centrales de l'aggloméré, ce qui nécessite environ deux fois plus de temps que pour obtenir le même résultat sur un fragment d'acier de même volume. Dans ces conditions, la teneur en soufre initiale, qui est souvent supérieure à 1 et même 1,5 %, est ramenée sensiblement au dixième de sa valeur par chauffage à 1100°, et peut être réduite à des traces de l'ordre de 0,01 entre 1250° et 1300°. En même temps que le soufre, on élimine l'arsenic, dont il existe souvent de petites quantités.

Les métaux autres que le fer sont difficiles à éliminer; le cuivre, en particulier, qui est spécialement nuisible pour les opérations sidérurgiques, se trouve dans les pyrites grillées sous un état non modifiable par la chaleur, quand les fabriques d'acide sulfurique ne l'ont pas enlevé par dissolution dans des liqueurs acides; il en est de même pour le zinc. Par contre le plomb, qui est souvent présent et qu'il est préférable d'éviter en sidérurgie, bien qu'il ne se mélange au fer qu'en très faible proportion, paraît se volatiliser à des températures très élevées. Sur un échantillon de pyrite contenant 0,96 % de plomb, on n'en a retrouvé que des traces après chauffage à 1350°. Cette élimination est grandement facilitée par la présence de petites quantités de chlorures. Après un lavage à l'eau de mer, la pyrite qu'on vient de citer avait perdu 50 % de son plomb à 1100°, et la presque totalité entre 1200° et 1250°.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

John Briquet et René de Litardière. *Prodrome de la Flore corse*. Tome II, partie 2, et Tome III, partie 1 (présentés par M. Auguste Chevalier).

René de Litardière. *Nouvelles contributions à l'étude de la Flore de la Corse*. Fascicules 1 à 3 (présentés par M. Auguste Chevalier).

René de Litardière et G. Malcuit. *Contributions à l'étude phytosociologique de la Corse*. 5 fascicules (présentés par M. Auguste Chevalier).

René de Litardière. Une série de tirages à part de ses travaux publiés de 1913 à 1943 (présentés par M. Auguste Chevalier).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La représentation des nombres ordinaux.* Note (¹) de M. **Henri Eyraud**, présentée par M. Henri Villat.

Si la démonstration du théorème du continu a présenté de si grosses difficultés, la raison en est dans l'absence d'une notation systématique des ordinaux de la deuxième classe et des classes supérieures.

Or on obtient aisément une pareille notation pour la deuxième classe en considérant les ordinaux de cette classe comme des fonctions arithmétiques $f(\omega)$, ω étant une variable prenant toutes les valeurs entières

$$(1) \qquad \omega = 1, 2, 3, \ldots,$$

et $f(\omega)$ des fonctions ne prenant que des valeurs entières pour les valeurs entières de ω.

Ces fonctions $f(\omega)$ s'étagent par ordre de croissance :

$$(\mathrm{T}_1) \qquad \begin{cases} 1, & 2, & 3, & \ldots, \\ \omega, & \omega+1, & \omega+2, & \ldots, \\ & 2\omega, & 2\omega+1, & \ldots, \\ & & 3\omega, & \ldots, \\ \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, \\ \omega^2, & \omega^2+1, & \omega^2+2, & \ldots, \\ & \omega^2+\omega, & \omega^2+\omega+1, & \ldots, \\ & & \omega^2+2\omega, & \ldots, \\ \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots, \\ \omega^3, & \omega^3+1, & \omega^3+2, & \ldots, \\ \ldots, & \ldots, & \ldots, & \ldots \end{cases}$$

On construit ces fonctions successives par application de deux principes de récurrence :

a. le passage de $f(\omega)$ à $f(\omega)+1$;

b. l'application du procédé diagonal, qui, étant donnée une suite simplement infinie de fonctions

$$(2) \qquad f_1(\omega), \quad f_2(\omega), \quad \ldots,$$

dont chacune majore totalement la précédente, fournit une fonction

$$(3) \qquad \mathrm{F}(\omega) = f_\omega(\omega),$$

qui majore (mais non totalement) chacune des fonctions de la suite (2).

L'ensemble des fonctions de l'échelle transfinie que l'on peut obtenir en épuisant l'efficacité des principes *a* et *b* n'est pas dénombrable, car, si cet ensemble était dénombrable, on pourrait disposer les fonctions obtenues en une suite simplement infinie

$$(4) \qquad \varphi_1(\omega), \quad \varphi_2(\omega), \quad \ldots,$$

(¹) Séance du 12 avril 1944.

d'où l'on extrairait une suite partielle infinie de fonctions de plus en plus croissantes

(5) $$\varphi_1(\omega),\quad \varphi'_2(\omega),\quad \ldots;$$

d'où l'on déduirait, par addition de constantes convenables, une nouvelle suite

(6) $$\varphi_1(\omega),\quad \varphi'_2(\omega)+C_1,\quad \varphi'_3(\omega)+C_1+C_2,\quad \ldots,$$

constituant une suite (2) de fonctions dont chacune majore totalement la précédente. L'application du procédé diagonal fournirait alors une fonction plus croissante que chacune des fonctions (4), ce qui serait contraire à l'hypothèse de l'épuisement de l'efficacité du procédé de récurrence.

Il en résulte que l'ensemble des fonctions du tableau T_1 possède la puissance aleph un.

Cet ensemble peut servir à noter les transfinis ordinaux de la seconde classe.

On remarquera que tout élément de cet ensemble se note par une opération arithmétique, récurrente de l'addition, ne contenant qu'un nombre fini de signes d'opérations à effectuer sur l'unité et sur une variable entière ω.

Cette remarque conservera sa valeur pour les ordinaux d'ordre supérieur.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Dépôt, sur un obstacle, de particules en suspension dans un courant fluide.* Note de MM. **Edmond Brun** et **Marcel Vasseur**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons établi ([2]) l'équation générale du mouvement d'une particule en suspension dans un courant fluide, en un point M situé au voisinage d'un obstacle cylindrique. En désignant par $\vec{U}$ la vitesse de la particule au point M; par $\vec{U'}$ celle du fluide au même point; par $\vec{u}$ la vitesse relative de la particule par rapport au fluide; par ρ la masse spécifique de la particule; par ρ' celle du fluide; par d la dimension caractéristique de la particule; par ν la viscosité cinématique du fluide; cette équation s'écrit

(1) $$\rho'\frac{d\vec{U'}}{dt}-\rho\frac{d\vec{U}}{dt}=\frac{\rho u}{d}\vec{u}\varphi\left(\frac{ud}{\nu}\right).$$

Comme conséquence de cette équation, nous avons montré que le coefficient de captation γ, pour un écoulement et un obstacle déterminés, est fonction des paramètres sans dimensions U_0D/ν, d/D et ρ/ρ' (U_0, vitesse du fluide au loin; D, dimension caractéristique de l'obstacle). Dans le cas particulier où les masses spécifiques ρ et ρ' restent constantes, il est défini par la fonction

(2) $$\gamma=f\left(\frac{U_0D}{\nu},\frac{D}{d}\right).$$

([2]) E. Brun, G. Fasso et M. Vasseur, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 341.

1. Les relations (1) et (2) permettent d'établir rapidement quelques résultats :

a. Le mouvement relatif de la particule et du fluide est gêné par la viscosité du fluide; plus cette viscosité est grande, plus faible est le coefficient de captation γ, qui est ainsi une fonction croissante du nombre $U_0 D/\nu$. En définitive, *le coefficient de captation est une fonction croissante de la vitesse* U_0.

b. Quand les dimensions de la particule augmentent, les forces d'inertie, proportionnelles au volume, croissent plus vite que les forces, proportionnelles à la surface, qui s'opposent au déplacement relatif de la particule dans le fluide. De ce fait, *le coefficient de captation est une fonction croissante de la dimension caractéristique d de la particule.* Dans un brouillard, les grosses gouttes sont plus aisément captées que les petites.

c. La théorie ne renseigne pas directement sur le sens dans lequel varie le coefficient γ quand varie la dimension caractéristique D de l'obstacle. Cependant, la relation (2) montre que, en multipliant simultanément la vitesse U_0 par le nombre p et les dimensions des particules par le nombre $1/p$, le coefficient γ est modifié de la même façon qu'en multipliant par p les dimensions de l'obstacle. On peut en conclure que le *facteur* D *a, sur le coefficient de captation, une influence moindre que les facteurs* U_0 *et d.*

2. L'équation (1) permet, en outre, de déterminer numériquement le coefficient de captation, quand on connaît le champ aérodynamique du fluide autour de l'obstacle. Comme on va le voir, la méthode consiste à construire, de proche en proche, les trajectoires des particules en utilisant des éléments de cercles osculateurs à cette trajectoire.

Projetons l'équation (1) sur la tangente et sur la normale à la trajectoire de la particule, en supposant négligeable le terme $\rho' d\overrightarrow{U'}/dt$ de cette équation (particules beaucoup plus denses que le fluide). Si nous désignons par R le rayon de courbure de la trajectoire au point M et par α l'angle aigu de cette trajectoire avec la ligne de courant, ces projections s'écrivent

$$U\frac{dU}{ds} = \frac{\rho}{\rho' d}(U'\cos\alpha - U)\,u.\varphi\left(\frac{ud}{\nu}\right), \tag{3}$$

$$\frac{U^2}{R} = \frac{\rho}{\rho' d}.U'.u.\sin\alpha.\varphi\left(\frac{ud}{\nu}\right). \tag{4}$$

Si l'on connaît les vitesses du fluide et de la particule au point M, l'équation (4) donne le rayon de courbure R en ce point, puisque $u = \sqrt{U^2 + U'^2 - 2UU'\cos\alpha}$. L'élément de trajectoire suivant peut être assimilé à un petit arc MM′ du cercle osculateur à la trajectoire au point M. L'équation (3), considérée comme une équation aux différences finies, fait connaître la variation de U le long de cet arc. Nous sommes ainsi en mesure de construire un nouvel arc de cercle osculateur M′M″ et ainsi de suite [2].

---

[2] L'arc MM′ devra être assez petit pour que les rayons de courbure R et R′ en M et M′

Loin de l'obstacle, U est très sensiblement égal à U′, de sorte que l'on peut prendre $u = |\vec{U} - \vec{U'}| = 2\sin(\alpha/2)U$. L'équation (4) s'écrit alors

$$(5) \qquad \frac{1}{R} = \frac{2\rho}{\rho' d} \cdot \sin\alpha \cdot \sin\frac{\alpha}{2} \cdot \varphi\left(2\sin\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{Ud}{\nu}\right).$$

Si l'angle α est assez petit pour que l'on puisse confondre $\sin\alpha$ et α, l'équation (5) s'écrit encore plus simplement

$$(6) \qquad \frac{1}{R} = \frac{\rho}{\rho'} \cdot \frac{\alpha^2}{d} \cdot \varphi\left(\frac{\alpha U d}{\nu}\right).$$

Enfin, si l'expression $\alpha U d/\nu$ est assez petite pour que la loi de Stokes soit applicable, la formule (6) est avantageusement remplacée par

$$(7) \qquad \frac{1}{R} = \frac{18\rho}{\rho'} \cdot \frac{\alpha}{d} \cdot \frac{\nu}{Ud}.$$

La détermination du coefficient de captation pour diverses valeurs de U_0 et de d permet de connaître la forme de la fonction (2) pour un obstacle de forme donnée.

AÉRODYNAMIQUE. — *Contribution à l'étude de l'hélice propulsive. Polaire absolue d'hélice.* Note de M. **Louis Sackmann**, présentée par M. Henri Villat.

Notre recherche d'ensemble sur l'étude qualitative et quantitative de l'hélice propulsive nous a déjà conduit à la résolution de deux problèmes :

1° la détection des sillages sur les pales;

2° la corrélation entre le rendement et le décollement [1].

L'étude qualitative de l'hélice, par la détermination des sillages d'extrados et des lignes de décollement, confirme et illustre les fondements de la théorie alaire : la loi de variation du décollement, en fonction de l'angle d'attaque, est semblable à celle rencontrée dans l'étude de l'aile.

C'est en considérant cette analogie qualitative que nous avons procédé à une représentation graphique nouvelle des coefficients caractéristiques de l'hélice (puissance et traction).

Suivant l'image classique des polaires d'ailes graduées en incidence, il est possible de condenser en une seule courbe la représentation des coefficients de l'hélice χ et τ.

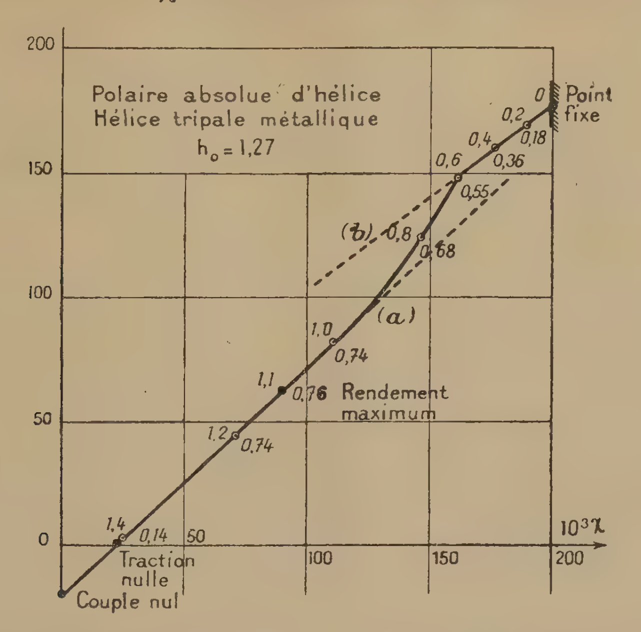
---

soient assez voisins. On pourra même substituer, à l'arc MM′ initialement tracé, un arc de cercle de rayon $(R + R')/2$.

On peut observer que, si le rayon de courbure adopté pour l'arc MM′ est trop grand, il conduit à un angle α', en M′, plus grand qu'il ne convient, et le rayon de courbure suivant est trop petit; ceci montre que, dans une certaine mesure, les erreurs se compensent.

(1) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 371; **217**, 1943, p. 11.

Pour cela nous construisons le diagramme dans lequel nous portons en abscisses les valeurs de $10^3\chi$ et en ordonnées les valeurs de $10^3\tau$; en montrant



la covariation des coefficients χ et τ, nous établissons la correspondance, purement artificielle, entre la puissance absorbée de l'hélice et la traînée de l'aile d'une part, la traction de l'hélice et la portance de l'aile d'autre part. Nous obtenons ainsi la *polaire absolue de l'hélice*, que l'on gradue en valeurs de γ, voire même en valeurs de η.

Nous employons les notations et les valeurs numériques données dans les précédentes Notes.

Étude de la polaire. — Cette représentation condensée, essentiellement formelle, montre plusieurs particularités intéressantes à signaler.

1° *Les régimes de fonctionnement de l'hélice.* — D'une façon bien plus nette que ne le font les caractéristiques individuelles χ et τ, la polaire absolue indique qu'il y a deux régimes de fonctionnement distincts :

a. le régime de fonctionnement effectif (valeurs élevées de γ avec valeurs faibles de χ et τ);

b. le régime de point fixe (valeurs faibles de γ avec valeurs élevées de χ et τ).

Pour chacun de ces deux régimes la polaire présente une branche quasi rectiligne (a) et (b), ce qui résulte des lois de variation individuelles de χ et τ en fonction de γ. En particulier, les caractéristiques classiques χ et τ étant pratiquement parallèles pour les valeurs élevées de γ, la branche correspondante (a) de la polaire aura une pente voisine de 45°.

Le point représentatif du rendement maximum se situe aux confins du régime de fonctionnement effectif, vers le milieu de la polaire.

2° *Le régime transitoire de l'hélice.* — Le raccordement entre les deux branches extrêmes de la polaire s'effectue suivant un arc dont l'allure est parfaitement régulière et continue. Les limites correspondantes sont :

incidence i.........	6,3 à 19,6 grades	décollement ϖ......	60 à 92 %
paramètre γ........	1,0 à 0,5	rendement η.........	75 à 46

C'est entre ces limites que les caractéristiques individuelles χ et τ subissent un changement de courbure important, en partant du régime de fonctionnement effectif, avant de gagner le régime de point fixe.

Le régime transitoire de l'hélice peut être mis en parallèle, dans une certaine mesure, avec le phénomène analogue et bien connu, essentiellement typique des ailes d'avion ([2]); nous savons en effet qu'il existe deux régimes distincts sur une aile :

a. le régime à décollement réduit (polaire ordinaire, incidences faibles); il correspond au domaine d'utilisation normale de l'aile;

b. le régime à décollement intense (polaire extraordinaire, incidences élevées); il est à l'origine du phénomène de perte de vitesse.

Tandis que l'étude de l'aile a permis de déceler un véritable dédoublement de la polaire, l'étude de l'hélice, jusqu'à présent, n'a rien révélé de semblable; la transition paraît s'opérer de manière univoque; des expériences sont en cours pour trancher la question.

Conclusion. — L'emploi de la polaire de l'hélice présente à notre avis deux avantages :

1° l'attrait de la représentation condensée des caractéristiques;

2° la facilité de suivre l'évolution des caractéristiques d'une famille d'hélices ou l'influence de la variabilité de l'un quelconque des paramètres géométriques.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la résistance spécifique de roulement d'un essieu et sa mesure.* Note de M. **René Swyngedauw**, présentée par M. Henri Villat.

Lorsqu'un essieu roule entre pointes sur un cylindre sans qu'on le freine systématiquement, il oppose néanmoins au roulement une résistance provenant : 1° de la résistance de l'air; 2° du frottement des points dans les alvéoles des bouts d'arbre de l'essieu; 3° d'un défaut de parallélisme des axes de rotation du cylindre et de l'essieu, créant ainsi un frottement transversal; 4° d'une légère différence des diamètres des roues produisant un patinage au moins de l'une d'elles; 5° de la puissance dissipée par hystérésis dans les déformations élastiques du cylindre et de l'essieu à leur contact; 6° de la puissance absorbée

---

([2]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1019.

dans l'arrachement de particules matérielles aux surfaces en contact qui accompagne toujours le roulement et qui se révèle, dès les premiers instants, par un dépôt pulvérulent de fer qui ternit la plage de contact du cylindre préalablement parfaitement poli.

Les quatre premiers effets peuvent être rendus négligeables, tandis que les deux derniers sont inhérents au roulement; nous appelons *spécifique* la résistance qui correspond à la puissance absorbée par l'hystérésis dans les déformations élastiques et dans l'arrachement de matière au contact essieu-cylindre.

On mesure la résistance au roulement en faisant tourner le cylindre par un moteur shunt à courant continu, dont l'induit tourne dans le même flux et sous la même tension : 1° l'essieu posé sur le cylindre; 2° l'essieu enlevé du cylindre et celui-ci freiné par un fin cordon.

Si les résistances électriques des circuits inducteur et induit ont mêmes valeurs dans les deux expériences, le couple moteur appliqué au cylindre est uniquement fonction du courant de l'induit, de sorte que, si dans la deuxième expérience on freine progressivement le cylindre jusqu'à ce que le courant de l'induit soit le même que dans la première, la différence des tensions des bouts libres du cordon frein est alors égale à la somme de la résistance au roulement de l'essieu dans la première expérience, et de la résistance équivalente à la différence des couples de frottement de l'arbre du cylindre dans ses paliers, dans les deux expériences, différence créée par la pression plus forte dans la première que dans la seconde. Si ΔC est cette variation de couple et R le rayon du cylindre, $\Delta C/R$ est la résistance équivalente.

La résistance au roulement est sa valeur spécifique, si les quatre effets cités plus haut sont négligeables. Il en est ainsi : 1° de la résistance de l'air; 2° lorsque l'essieu tourne avec un léger jeu entre pointes bien graissées; 3° lorsque les pointes butées sont fixes, le frottement transversal tend à déplacer le cylindre parallèlement à son axe dans l'un ou l'autre sens suivant que l'axe de l'essieu est incliné dans un sens ou dans l'autre sur l'axe du cylindre; l'effet transversal est négligeable lorsque l'axe de l'essieu est dans une position telle que le moindre changement dans son orientation inverse le déplacement longitudinal du cylindre; 4° l'effet de patinage est pratiquement nul quand les diamètres des roues ne diffèrent que de $0^{mm},02$.

Dans nos expériences, les essieux roulent sur un cylindre en acier, trempé très dur, à la vitesse périphérique de 30^{km} à l'heure; le courant est mesuré au galvanomètre différentiel, mais le couple de frottement dans les paliers ne peut être déterminé avec la même précision et comme sa variation avec le poids de l'essieu est du même ordre de grandeur que la résistance spécifique, celle-ci est connue avec d'autant moins de précision qu'elle est plus faible.

Des nombreux essais effectués, il résulte que la résistance spécifique est de l'ordre de 20^{g} pour l'essieu en acier doux pesant 4500^{g} à roues de 160^{mm}

de diamètre dureté Brinell 110, et de 75[g] pour l'essieu en acier dur pesant 1700[g] à roues de 58[mm] de diamètre dureté Brinell 179.

Malgré la faible précision des résultats obtenus avec des dispositifs beaucoup trop légers, que par suite des circonstances on n'a pu remplacer par d'autres beaucoup plus lourds, il est néanmoins possible de conclure :

1° *que la résistance spécifique n'est qu'une minime fraction du poids de l'essieu;*

2° *qu'elle croît rapidement avec la dureté de l'acier, dont elle peut être considérée comme la mesure.*

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Le rôle des transformations de Lorentz en Mécanique ondulatoire et l'interprétation physique de la Mécanique relativiste des systèmes de corpuscules.* Note (1) de M. **Jean-Louis Destouches.**

1. En Mécanique ondulatoire relativiste on rencontre quatre types de problèmes : α. on considère un seul observateur : physique du solitaire; β. on considère un ensemble $\mathcal{O}$ d'observateurs galiléens, mais un seul observe le système S et calcule des prévisions pour S; γ. l'observateur Ob_A de $\mathcal{O}$ effectue une mesure sur S et Ob_B calcule des prévisions pour des mesures ultérieures à la réception du message de Ob_A; δ. plusieurs observateurs de $\mathcal{O}$ effectuent des mesures et calculent des prévisions sur S. Les problèmes α sont hors des influences de la relativité, les β sont en partie résolus en utilisant les transformations $L^{(n)}$ associées aux transformations de Lorentz (2). Les problèmes γ et δ plus difficiles seront examinés ici.

2. Dans le cas d'un corpuscule unique les transformations de Lorentz ont un quadruple rôle : *a*. si un observateur galiléen Ob_A mesure la position d'un corpuscule à l'instant t_0 de son horloge et le trouve en un point x_0, y_0, z_0, de ce fait un autre observateur galiléen Ob_B peut affirmer qu'à un certain instant t'_0 de son horloge le corpuscule est en un point x'_0, y'_0, z'_0, les quantités x'_0, y'_0, z'_0, t'_0 étant liées à x_0, x_0, z_0, t_0 par une transformation de Lorentz L_{AB} dont les paramètres sont liés à la vitesse mutuelle des deux observateurs : c'est *la transformation liant* Ob_A *et* Ob_B; *b*. les transformations de Lorentz caractérisent les transformations des variables coordonnées et des opérateurs de dérivation qui figurent dans l'hamiltonien du corpuscule; de cette façon on sait écrire le transformé d'un opérateur dans le passage de Ob_A à Ob_B; *c*. elles permettent d'obtenir, à partir d'une fonction d'onde ψ_A issue d'une mesure effectuée par Ob_A, la fonction ψ'_B correspondante pour Ob_B; on a $\psi' = \mathbf{S}\varphi(x', y', z', t')$, avec $\varphi(x', y', z', t') = \psi_A(x, y, z, t)$, les variables primées et non primées étant liées par L_{AB} et $\mathbf{S}$ étant corrélatif de L_{AB}; *d*. par un message Ob_A communique à Ob_B le résultat d'une mesure; ce message reçu par Ob_B à t'_0 (lié à o, o,

(1) Séance du 6 mars 1944.

(2) J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 924; *Principes fondamentaux de Physique théorique*, 3, 1942, Paris; Serge Slansky, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 423.

o, t par L_{AB}) sert à définir, par convention, l'époque des conditions initiales correspondantes pour Ob. (C'est là un point délicat peu en accord avec la théorie orthodoxe de la relativité.)

3. En Mécanique ondulatoire relativiste des systèmes, ces quatre rôles ne peuvent plus être remplis par les transformations de Lorentz. Cependant *le rôle* (a) *doit être maintenu* et la transformation L_{AB} liant Ob_A et Ob_B est définie de la même manière. *Le rôle* (b) *ne peut plus être joué par* L_{AB} car il faut une transformation faisant passer des $3n+1$ coordonnées $x_1, \ldots, x_i, y_i, z_i, \ldots, z_n, t$ aux $x'_1, \ldots, x'_i, y'_i, z'_i, \ldots, z'_i, t'$. J'ai proposé autrefois une transformation $L_{AB}^{(n)}$ associée à L_{AB}, et M. Slansky en a trouvé l'expression finie, qui permet de définir les transformations d'opérateurs; de cette façon les conditions d'invariance relativistes peuvent être exprimées; ainsi *il existe des transformations* $L_{AB}^{(n)}$ *dans l'espace de configuration-temps qui jouent le rôle* (b) *pour des systèmes;* ces transformations contiennent des opérateurs dans leur expression, de ce fait elles ne peuvent être utilisées que dans le rôle (b).

A une fonction d'onde ψ_A, issue d'une mesure effectuée par Ob_A à t_0, il ne correspond pas en général, d'une manière simple, une fonction d'onde ψ'_B, car à des mesures sur les corpuscules du système effectuées à t_0 par Ob_A correspondent pour Ob_B des événements non simultanés dont les dates sont liées aux positions des corpuscules, donc incertaines en général. Les transformations L ne sont qu'à 4 variables, les transformations $L^{(n)}$ contiennent des opérateurs et il n'existe pas de transformation numérique à $3n+1$ variables acceptable; la question de savoir s'il existe des transformations $L_c^{(n)}$ jouant le rôle (c) dont l'expression analytique soit explicitable n'est pas encore tranchée, mais la réponse semble négative en général. Cependant on peut associer une fonction d'ondes ψ'_B à une fonction ψ_A par les procédés suivants : 1° Si à t_0, Ob_A a mesuré A_j sur le $j^{\text{ième}}$ corpuscule, alors $\psi_0 = \varphi_{j,0}(x_j, y_j, z_j)\,\Phi_{j,0}$; si le $j^{\text{ième}}$ corpuscule est indépendant des autres, la décomposition se maintient au cours du temps, alors φ'_j se déduit de φ_j par la règle (c) pour un corpuscule unique. Ceci s'étend à p corpuscules indépendants parmi les n. De cette façon on trouve, pour des corpuscules indépendants, exactement les mêmes résultats, qu'on les considère isolément ou comme formant un système. S'il y a des interactions, la méthode cesse d'être applicable. 2° Si Ob_A à t_0 a mesuré la position de un ou plusieurs corpuscules, à ψ_A correspond un ensemble de ψ'_B en vertu du rôle (a) joué par la transformation L_{AB}. 3° Si Ob_A à t_0 a mesuré l'énergie pour un système conservatif, on en tire, au moyen de $L_{AB}^{(n)}$, l'expression de l'opérateur correspondant à $\mathbf{H}_A$, qui est $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}'_A\mathbf{S}$, d'où ψ'_B qui est fonction propre pour la valeur propre E de cet opérateur. 4° Ce résultat peut être étendu à toute intégrale première; comme à toute grandeur on peut associer une intégrale première qui s'y réduise à l'instant de la mesure dans le repère lié à l'observateur effectuant la mesure, la méthode précédente s'étend ainsi à toute grandeur. Ainsi l'on définit par un chemin détourné une transformation $L_c^{(n)}$,

non-biunivoque en général, jouant le rôle (c), mais on n'en fournit aucune expression analytique. On ne peut plus, comme dans le cas d'un corpuscule unique, calculer les fonctions d'ondes pour un système dans un repère particulier, puis effectuer, sur la fonction obtenue, une transformation pour avoir sans calcul la fonction d'onde dans un autre repère, car on ne dispose pas d'une transformation $L_c^{(n)}$ explicitement définie. Enfin il faut fixer un instant initial t'_0 correspondant à la mesure faite à t_0 par Ob_A : ceci se fait au moyen d'un signal émis par Ob_A, la transformation L_{AB} continuant à jouer le rôle (d).

4. Un autre problème, délicat déjà dans le cas d'un corpuscule unique, mais qui ne se complique pas d'une manière essentielle dans le cas d'un système, est le suivant : Ob_A effectue à t_0 une mesure sur L, et Ob_B à t'_1, sur laquelle des deux mesures doit être fondée la détermination des fonctions d'ondes ? Pour des mesures de position le rôle (a) de L_{AB} règle la question; pour une mesure quelconque il faut faire intervenir les dates de réception de signaux émis immédiatement après les mesures : si le message envoyé à t_0 par Ob_A est reçu antérieurement à t'_A, Ob_B utilise son résultat; s'il est reçu postérieurement on ne peut toujours se prononcer et les deux hypothèses doivent être regardées comme possibles [3]. On voit ainsi que la Mécanique ondulatoire relativiste exige non seulement, comme toute théorie subjectiviste, d'être construite au moyen d'une logique de complémentarité [4], mais encore au moyen d'une logique admettant la modalité *possible*.

EFFET RAMAN. — *Spectres de vibration des carbonates orthorhombiques naturels; étude théorique.* Note [1] de Mlle **Lucienne Couture**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les carbonates orthorhombiques CO^3M (M = Ca, Sr, Ba, Pb) ont la symétrie V_h^{16} avec un seul plan de symétrie vrai σ_X (OX étant la direction normale au plan, $OX = n_m$, $OY = n_g$, $OZ = n_p$). Leur maille contient quatre ions M et quatre ions CO^3 de symétrie propre C_s. Les atomes M, C, et un atome O de chaque ion sont situés dans les plans σ_X, les deux autres atomes O du même ion étant images l'un de l'autre dans σ_X. Les $3N - 3 = 57$ vibrations fondamentales du cristal se répartissent en huit types : quatre types actifs seulement en Raman (R.), A_{1g} ($\varepsilon_{jj} \neq 0$) [2], B_{1g} ($\varepsilon_{XY} \neq 0$), B_{2g} ($\varepsilon_{ZX} \neq 0$), B_{3g} ($\varepsilon_{YZ} \neq 0$); trois types actifs seulement en infrarouge (I. R.), B_{1u} ($M_Z \neq 0$), B_{2u} ($M_Y \neq 0$), B_{3u} ($M_X \neq 0$); un type inactif en R. et en I. R., A_{1u}.

---

(3) J.-L. Destouches, *Science langage et connaissance*, 2, p. 101, Paris, 1944.

(4) Paulette Février, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 958.

(1) Séance du 12 avril 1944.

(2) Pour la dénomination des types et les règles de sélection, voir G. Placzek, *Handbuch der Radiologie*, 6, ii, 1934, p. 293.

I. VIBRATIONS EXTERNES. — 1° *Vibrations de pivotement (libration) des ions* CO^3. — Elle proviennent des couplages des librations des ions CO^3 de la maille. Nous supposerons que toutes les librations se font autour des axes principaux d'inertie des ions (directions OX, OY, OZ des axes de symétrie du cristal). Les librations P_X sont $s(\sigma_X)$; les librations P_Y et P_Z sont $a(\sigma_X)$. Pour l'effet Raman, on peut calculer le tenseur relatif à chaque vibration de l'ensemble de la maille à partir des tenseurs relatifs aux librations des ions CO^3. Ceux-ci sont connus ([3]) en fonction des polarisabilités principales des ions. On trouve que certaines de ces vibrations, bien que permises par les règles de sélection, ne donnent pas de moment diffusé correspondant à l'ensemble de la maille et sont par conséquent inactives. On trouve des interdictions analogues pour l'I. R. Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

Vibrations permises en Raman.				Vibrations permises en Infrarouge.			
Type.	Intensité.	Type.	Intensité.	Type.	Intensité.	Type.	Intensité.
$P_X: A_{1g}$...	0	B_{3g}...	$(g'-g'')^2$ forte	B_{1u}...	moyenne	B_{2u}...	très faible
$P_Y: B_{1g}$...	0	B_{2g}...	$(g''-g)^2$ forte	B_{3u}...	très faible		
$P_Z: B_{2g}$...	$(g-g')^2$ faible	B_{2g}...	0	B_{3u}...	moyenne		

2° *Vibrations pures des réseaux d'ions.* — L'intensité des raies R. croît avec les polarisabilités des ions entrant en vibration. (Polarisabilité des ions : Ca 1,99; Sr 3,22; Ba 5,24; Pb 9,93; CO^3 de 8,38 à 10,88.) Les ions M et CO^3 ayant la même symétrie propre, les données théoriques ne permettent pas de savoir si les ions M et les ions CO^3 vibrent ensemble dans une même vibration propre du cristal ou si certaines vibrations propres correspondent à des vibrations d'ions M et d'autres à des vibrations d'ions CO^3. On trouve quatre vibrations A_{1g}, deux B_{1g}, deux B_{2g}, quatre B_{3g} actives en Raman.

Les mouvements permis en I. R. sont :

deux mouvements de type B_{3u}, la translation T_X ne produisant pas de moment électrique dans le cristal, et l'antitranslation V_X (tous les ions CO^3 vibrant parallèlement en sens inverse de tous les ions Ca) qui doit produire un fort moment électrique et être de fréquence assez élevée;

quatre mouvements de type B_{2u} (ou B_{1u}), dont la translation T_Y (ou T_Z) et trois vibrations. Nous supposons que parmi ces vibrations se trouve l'antitranslation V_Y (ou V_Z) et deux autres vibrations produisant un moment électrique plus faible. Nous devons donc observer en I. R. trois bandes très fortes, de moment parallèle à chacun des axes de symétrie du cristal.

II. VIBRATIONS INTERNES. — L'ion CO^3 libre de symétrie D_{3h} possède quatre vibrations propres; deux sont simples : ν_1 ($\sim$ 1080 cm^{-1}) et ν_2 ($\sim$ 850 cm^{-1}); deux sont doublement dégénérées ν_3 ($\sim$ 700 cm^{-1}) et ν_4 ($\sim$ 1450 cm^{-1}). L'ion CO^3 de symétrie C_s possède six vibrations propres simples; deux équiva-

([3]) A. KASTLER et A. ROUSSET, *Journal de Physique*, 2, 1941, p. 49.

lentes à ν_1 et ν_2 sont symétriques, $s(\sigma_X)$; les deux dégénérées donnent chacune deux vibrations simples, l'une $s(\sigma_X)$, l'autre $a(\sigma_X)$. Pour déterminer les ordres de grandeur des variations de la polarisabilité et du moment électrique de l'ion dans ces vibrations, nous raisonnons par continuité à partir des vibrations d'un ion CO^3 de symétrie D_{3h}. Chacune de ces six vibrations simples donne, par couplage entre les quatre ions de la maille, quatre vibrations de l'ensemble de la maille, les phases relatives des ions dépendant du type de mouvement. Pour chaque vibration, nous pouvons déduire, par une extension de la méthode appliquée aux librations, le tenseur et le moment électrique relatifs à la maille de ceux relatifs à l'ion CO^3 déformé. Les coefficients, nuls dans la vibration correspondante de l'ion CO^3 libre, seront petits si l'ion est peu déformé. Ils sont entre parenthèses dans le tableau suivant :

	Ion CO^3 symétrie D_{3h}. Type.		Ion CO^3 symétrie C_s. Type.		Maille. Type.	
ν_1	A'_1	$\varepsilon_{XX}=\varepsilon_{YY}$, ε_{ZZ}	$s(\sigma_X)$	$\varepsilon_{XX}\neq\varepsilon_{YY}$, ε_{ZZ}, (ε_{YZ})	A_{1g}	$\varepsilon_{XX}\neq\varepsilon_{YY}$, ε_{ZZ}
		I		$(M_Z)(M_Y)$	B_{3g}	(ε_{YZ})
					B_{1u}	(M_Z)
					B_{2u}	(M_Y)
ν_2	A''_2	I	$s(\sigma_X)$	$(\varepsilon_{XX})(\varepsilon_{YY})(\varepsilon_{ZZ})(\varepsilon_{YZ})$	A_{1g}	$(\varepsilon_{XX})(\varepsilon_{YY})(\varepsilon_{ZZ})$
		M_Z		$M_Z(M_Y)$	B_{3g}	(ε_{YZ})
					B_{1u}	M_Z
					B_{2u}	(M_Y)
ν ou ν_4	E'	$\lvert\varepsilon_{XX}\rvert=\lvert\varepsilon_{YY}\rvert=\lvert\varepsilon_{XY}\rvert$	$s(\sigma_X)$	$\varepsilon^{*}_{XX}\,\varepsilon^{*}_{YY}(\varepsilon_{ZZ})(\varepsilon_{YZ})$	A_{1g}	$\varepsilon^{*}_{XX}\,\varepsilon^{*}_{YY}(\varepsilon_{ZZ})$
		$\lvert M_X\rvert=\lvert M_Y\rvert$		$M_Y(M_Z)$	B_{3g}	(ε_{YZ})
					B_{1u}	(M_Z)
					B_{2u}	M_Y
			$a(\sigma_X)$	$\varepsilon^{*}_{XY}(\varepsilon_{ZX})$	B_{1g}	ε^{*}_{XY}
				M_X	B_{2g}	(ε_{ZX})
					A_{1u}	I
					B_{3u}	M_X

Nota. — Dans une même colonne les coefficients marqués d'un astérisque sont peu différents les uns des autres, si l'ion CO^3 est peu déformé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions intramoléculaires dans la série des naphtoquinonephénylhydrazones.* Note de Mme **Pauline Ramart-Lucas**, Mme **Marthe Grumez** et M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Aucune méthode chimique n'a jusqu'ici permis d'établir la structure des dérivés acylés des oxyazoïques, c'est-à-dire de déterminer si le groupe acyle est lié à l'O (ester azoïque) ou à l'N (quinone-hydrazone). Par contre il a été récemment montré [1] que cette structure, encore si discutée, peut être aisé-

(1) Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 468; *Bull. Soc. Chim.*, **10**, 1943, p. 36.

ment connue par l'analyse spectrale. On peut dès lors non seulement fixer les formules de ces combinaisons, mais encore étudier les métamorphoses qu'elles subissent, soit au cours de leur formation, soit lors de leur hydrolyse.

C'est ainsi que, ayant établi la structure de certains dérivés de l'orthonaphtoquinone, il nous a été possible de mettre en évidence et d'étudier leurs métamorphoses. L'existence de ces métamorphoses a échappé à Willstätter, Auwers et leurs élèves, qui avaient vainement tenté d'établir la structure de ces corps. En traitant la 1.5-dichloroamphinaphtoquinone par la benzoylphénylhydrazine, Willstätter et Parnas [2] obtinrent un corps auquel ils attribuèrent la constitution de la benzoylphénylhydrazone de la 5-chloro-6-oxy-β-naphtoquinone. Ils représentèrent son produit d'hydrolyse par (III). Enfin ils supposèrent que le composé formé par benzoylation de l'une et de l'autre de ces substances est un dérivé quinonique dérivant de (III) par fixation de deux C^6H^5CO, l'un sur l'N, l'autre sur l'O.

Auwers, avec Eisenlohr [3] puis avec Walter [4], reprit ces recherches. Il s'éleva vivement contre ces conceptions et soutint que toutes les substances étudiées sont des azoïques.

Après avoir reproduit les synthèses décrites par Willstätter, en suivant exactement les indications données par ce savant et soumis les substances obtenues à l'analyse spectrale, nous avons établi que :

1° *Le produit de condensation de la dichloroamphinaphtoquinone avec la benzoylphénylhydrazine n'a pas la forme quinonique ainsi que le croyait Willstätter mais possède la structure du* 1-*benzènazo*-2-*benzoyloxy*-6 *oxy*-5-*chloronaphtalène* (I). Le spectre de ce composé est tout à fait semblable à celui du 1-benzènazonaphtalène, ce qui correspond à la présence d'un groupe azoïque dans sa molécule.

2° *L'hydrolyse de cet ester est accompagnée d'une transposition intramoléculaire, et le composé obtenu n'a pas, comme l'affirmait Auwers, la structure azoïque, mais celle de l'α-phénylhydrazone de la* 6-*oxy*-5-*chloro*-β-*naphtoquinone* (III). Dans le spectre de ce composé il n'apparaît aucune des bandes qui caractérisent les combinaisons azoïques. Par contre ce spectre est tout à fait semblable à celui du 1-benzènazo-2-oxynaphtalène lequel, dans les mêmes conditions de solvant, se trouve surtout sous la forme quinone-hydrazone.

3° *Le prétendu dérivé dibenzoylé de Willstätter ne contient en réalité qu'un seul groupe benzoyle et possède la structure de la* 6-*benzoyloxy*-5-*chloro*-β-*naphtoquinone* (VI). Son dosage de N donne des résultats qui correspondent exactement au dérivé monobenzoylé. Or l'étude de ses produits de réduction d'une part et celle de son spectre d'absorption d'autre part conduisent à lui attribuer la formule (VI).

---

(2) R. WILLSTÄTTER et PARNAS, *Ber. d. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 3971

(3) K. AUWERS et F. EISENLOHR, *Ber d. chem. Ges.*, 41, 1908, p. 415

(4) K. AUSWERS et E. WALTER, *Ann. der Chem.*, 487, 1931, p. 79

La formation de ce composé par benzoylation de (III) se conçoit aisément par estérification du OH en 6. Pour expliquer la formation de ce même ester quand on benzoyle (I) on peut admettre qu'il se fait intermédiairement le diester (IV) lequel, instable, s'hydrolyse immédiatement en donnant le monoester (V) qui prend aussitôt la forme quinonique.

L'ensemble de transformations ainsi observées peut être représenté par le schéma

$N{=}N{-}C^6H^5$; $—O{-}CO{-}C^6H^5$; HO ; Cl — (I) — $+H^2O$ → $N{=}N{-}C^6H^5$; —OH ; HO ; Cl — (II) → $N{-}NH{-}C^6H^5$; =O ; HO ; Cl — (III)

(I) ↓ benzoyle ; (III) ↓ benzoyle

$N{=}N{-}C^6H^5$; $—O{-}CO{-}C^6H^5$; $C^6H^5{-}CO^2$; Cl — (IV) — $+H^2O$ → $N{=}N{-}C^6H^5$; —OH ; $C^6H^5{-}CO^2$; Cl — (V) → $N{-}NH{-}C^6H^5$; =O ; $C^6H^5{-}CO^2$; Cl — (VI)

En résumé, l'analyse spectrale des dérivés de la dichlor-amphi-naphtoquinone étudiés par Willstätter et par Auwers permet aisément de déterminer leur structure et de mettre en évidence les métamorphoses qu'ils subissent, soit au cours de leur synthèse, soit quand on les hydrolyse. Ces phénomènes avaient échappé aux savants précités, ce qui explique que, dans leur ensemble, les hypothèses qu'ils ont émises à la suite de leurs recherches, sur la constitution de ces substances, ne peuvent être retenues.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la chimie des benzophénothiazines substituées.* Note de MM. **Buu-Hoï** et **Jean Lecocq**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il a été montré récemment [1] que certaines substances polycycliques inhibent, dans une mesure plus ou moins importante, l'action biologique des hydrocarbures cancérigènes. L'interprétation qui a été donnée de ce phénomène est que ces substances inhibitrices, possédant une configuration moléculaire proche de celle des hydrocarbures cancérigènes auxquels on les oppose, sont susceptibles d'occuper dans la cellule les places qu'auraient prises les

---

(1) A. Lacassagne, Buu-Hoï et P. Cagniant, *C. R. Soc. Biol.*, **128**, 1944, p. 16.

molécules de ces derniers s'ils avaient été administrés seuls. Il semble donc intéressant de fabriquer des corps dont la structure serait proche de celles qui sont bien reconnues comme étant favorables à l'activité carcinogène, mais dont l'arrangement électronique ne comporterait pas de zones d'accumulation d'électrons B, comme c'est le cas pour les hydrocarbures cancérigènes ([2]).

On sait que, dans la molécule de benzanthracène (I), la substitution par des

(I) (II) (III)

méthyles sur les positions 5, 6, 7, 8, 9 et 10 est favorable à l'activité biologique ([3]). D'autre part Haddow et ses collaborateurs ([4]) ont montré que les 1.2- et 3.4-benzophénothiazines (II) et (III) ainsi que leurs dérivés 6- et 9-méthylés inhibent la croissance des tumeurs greffées. Nous avons donc pensé à préparer une série de dérivés substitués des deux noyaux (II) et (III); le présent travail

(IV) $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH^3$
(V) $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = C(CH^3)^3$
(VI) $R_3 = H$, $R_1 = R_2 = R_4 = CH^3$

concerne les corps suivants qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été signalés : 7-méthyl-1.2-benzophénothiazine (IV), préparée par cyclisation au soufre de la *m*-tolyl-α-naphtylamine; 6-tertiobutyl-1.2-benzophénothiazine (V), préparée de même à partir de la *p*-tertiobutylphényl-α-naphtylamine; 5.6.8-triméthyl-1.2-benzophénothiazine (VI), obtenue en partant de la pseudocumyl-α-naphtylamine; 6-tertiobutyl-3.4-benzophénothiazine (VII), synthétisée à partir de la *p*-tertiobutylphényl-β-naphtylamine; enfin la 5.6.8-tri-

(VII) $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = C(CH^3)^3$
(VIII) $R_1 = R_2 = R_3 = CH^3$

([2]) Nous adoptons comme hypothèse de travail celle d'O. Schmidt sur l'étiologie du cancer (voir par exemple Buu-Hoï, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1943, p. 725).

([3]) Badger, Cook, Hewett, Kennaway, Martin et Robinson, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), B, **129**, 1940, p. 439.

([4]) *Proc. Roy. Soc.* (Londres), B, **131**, 1941, p. 265.

méthyl-3.4-benzophénothiazine (VIII), obtenue à partir de la pseudocumyl-β-naphtylamine. Les corps ainsi obtenus font actuellement l'objet d'essais biologiques au laboratoire de M. Lacassagne. Comme l'effet des méthyles est cumulatif dans le benzanthracène, on peut espérer que les corps (VI) et (VIII) pourraient avoir éventuellement une action inhibitrice intéressante.

Partie expérimentale. — 1° (IV) $C^{17}H^{13}NS$, la *m*-tolyl-α-naphtylamine (ainsi que les homologues décrits plus bas) est préparée en chauffant l'α-naphtylamine avec l'aniline correspondante 10 heures à 250°, puis 2 heures à 260° en présence d'iode et en rectifiant le résidu de la réaction. Pour obtenir (IV), on chauffe 4^g de *m*-tolyl-α-naphtylamine avec 1^g de soufre et une trace d'iode à 190° pendant 5 minutes, et recristallise plusieurs fois le produit de réaction dans le benzène; paillettes jaune clair F 160°, donnant avec SO^4H^2 concentré une couleur bleue d'outremer; 2° *p-tertiobutylphényl-α-naphtylamine* $C^{20}H^{21}N$, $É_{20}$ 255-265°, F 89° (de l'éther de pétrole) : fines aiguilles incolores, très solubles dans le benzène, obtenues à partir de la 4-tertiobutylaniline et de l'α-naphtylamine; 3° (V) $C^{20}H^{19}NS$, la cyclisation se fait à 180° sur 10^g d'amine, 2^g,35 de soufre et une trace d'iode. Aiguilles prismatiques jaune verdâtre, solubles dans le benzène, F 151°, donnant avec SO^4H^2 une coloration bleu foncé virant au rouge carmin par addition d'acide nitrique; 4° *pseudocumyl-α-naphtylamine* $C^{19}H^{19}N$, $É_{20}$ 255°, F 67°; poudre microcristalline incolore (de l'éther de pétrole) préparée en partant de la pseudocumidine. *Dérivé N-acétylé* $C^{21}H^{21}NO$, belles aiguilles incolores F 137° (de l'acide acétique); 5° (VI) $C^{19}H^{17}NS$, l'action du soufre a lieu déjà vers 170°; aiguilles jaune verdâtre, solubles dans le toluène, F 149°, se colorant en bleu foncé par SO^4H^2 (NO^3H fait virer au rouge). *Dérivé N-acétylé* $C^{21}H^{19}NS$, poudre cristalline presque incolore, ne donnant qu'une faible coloration avec SO^4H^2, F 189° (de l'acide acétique); 6° *p-tertiobutylphényl-β-naphtylamine* $C^{20}H^{21}N$, obtenue en chauffant 36^g de β-naphtol avec 20^g de 4-tertiobutylaniline à 180° pendant 12 heures, rendement 15^g; $É_{18}$ 265-280°, F 75° (de l'éther de pétrole); aiguilles soyeuses incolores, moins solubles que l'isomère α; 7° (VII) $C^{20}H^{19}NS$, la cyclisation a lieu à 180°; paillettes jaune clair, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène, F 180°, donnant avec SO^4H^2 une coloration violet foncé virant au violet rouge par NO^3H; 8° *pseudocumyl-β-naphtylamine* $C^{19}H^{19}N$, 15^g de β-naphtol et 28^g de pseudocumidine sont chauffés avec une petite quantité d'iode à 200° 12 heures; $É_{20}$ 265°, F 75° (de l'éther de pétrole); poudre cristalline incolore, peu soluble dans l'éther de pétrole. *Dérivé N-acétylé* $C^{21}H^{19}NS$, aiguilles incolores, F 158° (de l'acide acétique); 9° (VIII) $C^{19}H^{17}NS$, cristaux prismatiques jaune verdâtre, peu solubles dans le benzène froid, solubles dans le toluène, F 148°, donnant une solution violette avec SO^4H^2. *Dérivé N-acétylé* $C^{21}H^{19}ONS$, poudre cristalline incolore (de l'acide acétique), F 158-160°.

Toutes les benzophénothiazines décrites s'oxydent facilement par le chlorure ferrique (en milieu alcoolique) en présence d'acide picrique, en fournissant les picrates de benzophénazthionium correspondantes (se présentant généralement sous forme de cristaux brun chocolat).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le propyl-4 cyclohexanol. Déshydratation et oxydation.* Note de M. **Bernard Gauthier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré [1] comment l'hydrogénation de l'eugénol et de l'isoeugénol conduisait facilement, non pas à l'octahydroeugénol, mais au produit de déméthylation correspondant, le propyl-4 cyclohexanol.

(1) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 28.

Nous étudierons ici l'action, sur ce cyclanol, des agents de déshydratation et d'oxydation.

A. *Déshydratation.* — L'aptitude des cyclanols à se laisser déshydrater en milieu acide est bien connue. Senderens (2), en particulier, a étudié les concentrations les plus favorables à la préparation des cyclènes correspondants. Il semble bien que cette propriété soit encore accentuée par la présence d'un substituant alcoyle.

Nous l'avons nous-même remarqué dans la Note précédente à propos du propyl-4 cyclohexanol, quand nous avons étudié le passage de cet alcool à ses esters halogénés. Du reste, l'élimination d'une molécule d'hydracide à partir du dérivé halogéné est aussi facile que celle d'une molécule d'eau à partir de l'alcool.

Nous avons utilisé cette double propriété pour la préparation du dérivé éthénique correspondant.

1° *Déshydratation par* SO^4H^2. — Nous avons utilisé la technique de Senderens décrite dans *Synthèses organiques* (3), c'est-à-dire l'action de l'acide sulfurique concentré, ce qui nous a fourni, avec un rendement de 69 %, en produit pur, le propyl-4 cyclohexène C^9H^{16}, non encore signalé, dont les constantes sont : $É_{754}$ 156°; $d_4^{18,5}$ 0,8196; $n_D^{18,5}$ 1,4538; RM_D tr. 40,87; calc. 41,09.

2° *Déshydratation par* PO^4H^3. — Nous avons également utilisé, comme agent déshydratant, l'acide phosphorique, déjà utilisé pour quelques cyclanols (3), (4). Il suffit de chauffer notre cyclanol, au bain d'huile, avec 20 % de son poids d'acide. L'eau formée entraîne le propylcyclohexène, dont les dernières traces sont éliminées sous vide. Le rendement est de 80 % en produit pur.

A partir de cet hydrocarbure nous avons préparé, mieux que par estérification bromhydrique de l'alcool, le dérivé bromé correspondant. Il suffit pour cela de verser goutte à goutte une solution chloroformique de brome dans une solution chloroformique du carbure. La réaction est instantanée. Mais ce bromure est peu stable. Le distillat reste coloré en jaune. Cependant l'analyse et les constantes sont bonnes, $É_{15}$ 129-130°; d_4^{19} 1,5239; n_D^{18} 1,5290; R_D tr. 57,41; calc. 57,09; Br % tr. 57,06; calc. 56,33 pour $C^9H^{16}Br^2$.

B. *Oxydation chromique.* — Dans le mélange de Beckmann (5), on fait arriver peu à peu l'alcool en évitant tout échauffement. On termine la réaction sur B.-M. à 50°, pendant 10 minutes. On extrait à l'éther, lave au bicarbonate, sèche, chasse l'éther. A partir de 20^g d'alcool, on isole $18^g,5$ de produit huileux.

Par fractionnement on isole 1° une fraction cétonique, 86,5 % brut; 2° $1^g,5$ de l'alcool de départ.

---

(2) *Ibid.*, 154, 1912, p. 1169.

(3) *Synthèses organiques*, traduction française, p. 261.

(4) G. Vavon et M. Barbier, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 49, 1931, p. 567; W. M. Dehn et K. E. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4205.

(5) *Ann. der Chem.*, 250, 1889, p. 335.

La propyl-4 cyclohexanone est à peu près pure d'emblée. Cependant on la purifie en passant par la semicarbazone. Une oximation préalable fait connaître le pourcentage en produit cétonique et donc la quantité de chlorhydrate de semicarbazone à mettre en œuvre. La semicarbazone est purifiée par plusieurs recristallisations dans l'alcool à 95°. Par hydrolyse oxalique, combinée avec un entraînement à la vapeur d'eau, on isole finalement la propyl-4 cyclohexanone pure $C^9H^{16}O$: $É_{15}$ 97°,5; d_4^{19} 0,9072; n_D^{19} 1,4530; RM_D tr. 41,69; calc. 41,57. Elle a une odeur pénétrante, peu agréable, une saveur amère et brûlante. La semicarbazone fond à 188°,5 (Maq.).

On a préparé également l'oxime F 38-39°; $É_{24}$ 135-140°; n_D^{16} 1,4874, et la dinitro-2.4 phénylhydrazone F 132°,5-133°.

C. *Oxydation nitrique.* — On sait que l'oxydation nitrique des cyclanols conduit facilement aux acides adipiques correspondants. Nous nous sommes donc inspiré de la technique décrite dans *Synthèses organiques* ([6]) pour l'acide adipique lui-même où l'on utilise, comme catalyseur, le vanadate d'ammonium et, comme oxydant, l'acide nitrique à 50 % (*d* 1,32). Il faut éviter que la température ne s'élève au-dessus de 60° au cours de la réaction. En opérant sur de petites quantités (1/10 de molécule) on peut ajouter l'alcool assez rapidement. On termine sur bain-marie. Il surnage finalement une huile qu'on reprend par l'éther. Après traitement habituel, on distille à pression aussi basse que possible si l'on veut éviter une légère décomposition. Par séjour à la glacière, l'huile cristallise. On a ainsi le propyl-3 hexanedioïque ou acide β-propyladipique $C^9H^{16}O^4$ de constantes F 46-48°; $É_4$ 189-190°.

Il faut remarquer que ce corps a déjà été obtenu par J. v. Braun et ses collaborateurs par condensation de la cyanhydrine du butanol avec le cyanacétate d'éthyle, ce qui nécessitait une série laborieuse de six opérations ([7]). Notre méthode est beaucoup plus simple, puisqu'elle nous donne, à partir de l'eugénol, en deux temps seulement : eugénol → propyl-4-cyclohexanol → propyl-3 hexanedioïque.

Nous nous proposons de prendre ces trois matières premières propyl-4 cyclohexanol, propyl-4 cyclohexène, propyl-4 cyclohexanone comme point de départ pour une étude plus complète.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la diffusion de la lumière par les cristaux liquides.* Note ([1]) de M. **Pierre Chatelain**, présentée par M. Charles Mauguin.

Les cristaux liquides diffusent beaucoup de lumière lorsqu'ils sont dans la phase nématique. Utilisant des préparations d'azoxyanisol, orientées parallè-

---

([6]) *Synthèses organiques*, traduction française, p. 15.

([7]) J. V. Braun, W. Keller et R. Weissbach, *Ann. der Chem.*, 490, 1931, pp. 179-188.

([1]) Séance du 13 mars 1944.

lement à l'axe optique, dans toute leur étendue, par le frottement des parois ([2]), j'ai étudié la lumière diffusée, en fonction de la température, de l'angle de diffusion et des états de polarisation de la lumière incidente et diffusée.

Les préparations utilisées ont une épaisseur de 0,25 de millimètre; elles sont limitées, à leur partie inférieure par une lame de verre plane, à leur partie supérieure soit par une autre lame plane, soit par une lentille demi-boule, dont l'indice est compris entre les deux indices ordinaire et extraordinaire de la lame cristal liquide. Malgré sa faible épaisseur, cette lame diffuse suffisamment de lumière pour permettre des mesures visuelles. Elle est éclairée par un faisceau peu convergent de lumière monochromatique, polarisée, provenant d'une lampe au sodium. Le photomètre est monté sur le cercle vertical d'un goniomètre; il entraîne avec lui la source de comparaison, constituée par une lampe au sodium, identique à la première. Le tout réglé de façon à tourner exactement autour de la préparation, permet de recevoir successivement des faisceaux diffusés dont les axes font, avec les rayons incidents, des angles α, compris entre 10 et 50°, dans l'air.

La lumière incidente est polarisée rectilignement; dans les divers cas étudiés, elle vibre soit suivant la direction de l'axe optique, soit perpendiculairement, celui-ci étant lui-même perpendiculaire ou parallèle au plan de diffusion. Un analyseur, placé à la sortie du photomètre, laisse passer soit la vibration située dans le plan de diffusion, soit la vibration perpendiculaire. Pour chaque valeur de α, cet appareil permet de comparer deux faisceaux lumineux, d'égale étendue géométrique, transportant deux vibrations rectangulaires; les résultats expérimentaux ainsi obtenus ne sont pas directement comparables; les deux faisceaux ont, en effet, subi des réfractions différentes dans le passage du cristal liquide à l'air, à travers les dioptres qui limitent la préparation; ils correspondent donc à deux valeurs différentes de l'angle de diffusion Φ dans le cristal liquide; dans ce milieu, leurs étendues géométriques sont aussi différentes et les pertes par réflexions, au passage des divers dioptres, dépendent de l'orientation des vibrations transportées. Il a donc fallu calculer les brillances correspondant aux deux vibrations transportées pour les mêmes angles Φ de diffusion; ces calculs sont simplifiés dans le cas où la préparation est limitée par une lentille demi-boule, dont le rayon est grand par rapport à celui de la partie éclairée placée en son centre; cette lentille a, de plus, l'avantage de permettre les mesures pour des angles Φ plus grands.

Action de la température. — Quelle que soit l'orientation de la vibration incidente et des vibrations diffusées, il n'est pas observé d'effet sensible de la température. Ce fait rend plus aisé les mesures, il n'est pas utile de protéger calorifiquement la préparation.

Intensité de la lumière diffusée. — Quelle que soit la combinaison envisagée

---

([2]) Pierre Chatelain, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 875.

pour la disposition relative de la vibration incidente, de l'axe optique et du plan de diffusion, *c'est le faisceau transportant la vibration diffusée perpendiculaire à la vibration du faisceau éclairant qui est le plus intense pour les faibles angles de diffusion*, l'écart allant en diminuant quand cet angle augmente.

D'autre part l'intensité des deux faisceaux décroît, d'abord très rapidement, puis plus lentement, quand Φ croît.

L'appareillage utilisé est assez défectueux; je n'ai pu, par suite des circonstances actuelles, me procurer un outillage mieux adapté; en particulier les lentilles et les lames, limitant la préparation, diffusent (ou réfléchissent) une quantité importante de lumière; il est possible de mesurer son intensité en portant la préparation au-dessus du point de transformation en liquide isotrope; on constate alors que cette lumière parasite vibre comme la lumière éclairante; c'est donc sur le faisceau le moins intense qu'il faut faire porter une correction, assez importante pour les faibles angles de diffusion. Aussi ne donnerai-je ici que les valeurs du facteur de dépolarisation ρ, valeurs qui sont entachées d'une erreur de l'ordre de 20 % ; il sera facile de diminuer beaucoup cette erreur.

Valeurs de ρ pour la raie D.

	Φ......	11°.	18°.	27°.	44°
I ...	*a*..........	5	4	2,2	1,7
	b..........	6	3,5	3	1,6
II. .	*a*..........	5	3	2	1,7
	b..........	3	2,3	1,3	1

I, l'axe optique est perpendiculaire au plan de diffusion.
II, l'axe optique est parallèle au plan de diffusion.
a, la vibration éclairante est perpendiculaire au plan de diffusion.
b, la vibration éclairante est dans le plan de diffusion.

Il semble que ces résultats doivent écarter l'idée d'une diffusion moléculaire due à des fluctuations d'orientation comparables aux fluctuations de densité ou de concentration au voisinage des points critiques. Il paraît plus probable que c'est là une diffusion produite par des éléments anisotropes dont les dimensions sont de l'ordre des dimensions des longueurs d'onde lumineuses; ces phénomènes sont, en effet, analogues à ceux observés par Tyndall ([3]), et, surtout, à ceux actuellement observés dans le cas des solutions colloïdales ou des solutions de substances à grosses molécules, étudiés par Krishnan et F. Perrin ([4]).

Pour la première fois l'étude porte sur un milieu trouble anisotrope, dont l'anisotropie est directement liée aux éléments microscopiques produisant la diffusion; l'étude expérimentale et théorique de ce nouveau cas doit être particulièrement importante pour la connaissance, d'une part des milieux troubles, et d'autre part de l'état nématique.

([3]) Bouasse, *Diffraction*, p. 450.
([4]) *Journ. de Phys.*, 3, 1942, p. 41 (où se trouve de plus une bibliographie de cette question).

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *La loi normale de luminosité des éclipses de Lune de 1894 à 1943* [1]. Note de M. **Gérard de Vaucouleurs**, présentée par M. Charles Maurain.

1. Il y a déjà près d'un quart de siècle que A. Danjon a établi l'existence de variations caractéristiques, fonction de l'activité solaire, dans l'aspect et la luminosité de la Lune éclipsée [2].

L'étude photométrique précise des éclipses de Lune commencée à la suite de cette découverte ne pourra guère porter ses fruits avant les quelques dizaines d'années nécessaires pour couvrir un nombre suffisant de cycles d'activité solaire.

Tableau I.

Dates.	*n*.	L_0.	Φ.	ΔL.	O — C.
94- 9-15	3	**1,7**	,45	−0,7	−0,2
95- 3-11	8	**2,0**	,50	−0,5	0,0
95- 9- 4	4	(1,5)	,55	(−1,1)	(−0,7)
96- 2-28	4	**2,6**	,59	−0,1	+0,3
98- 1- 7	6	(2,1)	,75	(−1,0)	(−0,9)
98- 7- 3	14	**3,0**	,80	−0,2	−0,1
98-12-27	10	**2,9**	,85	−0,4	−0,3
99-12-16	8	**3,4**	,93	−0,1	0,0
02- 4-22	5	**2,3**	,05	+0,9	+0,5
02-10-17	2	(2,5)	,09	(+1,0)	(+0,6)
03- 4-11	16	0,4*	,13	−1,2*	−1,5*
03-10- 6	1	0 *	,18	−1,7*	−1,9*
05- 2-19	23	1,3*	,29	−0,7*	−1,1*
05- 8-15	12	1,5*	,33	−0,6*	−1,0*
06- 2- 9	5	**2,5**	,37	+0,3	−0,1
06- 8- 4	1	2	,41	−0,3	+0,8
07- 7-25	1	3	,49	+0,5	0,0
09- 6- 3	12	**3,5**	,65	+0,6	0,0
09-11-27	1	(3)	,69	(+0,1)	(+0,5)
10-11-16	31	**3,4**	,77	+0,3	−0,2
12- 4- 1	12	**3,7**	,89	−0,3	+0,1
13- 3-22	3	**0,7***	,97	−2,9*	−3,1*
13- 9-15	1	(1)*	,01	(−0,3)*	(−0,4)*
14- 3-12	19	**2,0**	,06	+0,6	+0,5

Dates.	*n*.	L_0.	Φ.	ΔL.	O — C.
17- 1- 8	3	(2,0)	,34	(−0,1)	(−0,6)
17- 7- 4	12	**2,0**	,39	−0,2	−0,7
19-11- 7	1	3	,62	+0,2	−0,1
20- 5- 3	22	**3,3**	,67	+0,4	+0,1
21-10-16	24	**3,7**	,81	+0,5	+0,3
23- 3- 3	2	**3,8**	,95	+0,2	0,0
24- 2-20	7	**1,0**	,06	−0,4	−0,7
24- 8-14	26	**2,4**	,11	+0,8	+0,5
25- 2- 8	8	**2,6**	,16	+0,9	+0,6
27-12- 8	2	**2,7**	,44	+0,4	−0,1
31- 4- 2	9	**3,4**	,76	+0,3	+0,2
31- 9-26	11	**3,5**	,80	+0,3	+0,2
32- 9-14	10	**3,4**	,90	−0,1	−0,2
34- 1-30	1	(0,5)	,04	(−0,9)	(−0,7)
35- 1-19	12	**0,8**	,14	−0,8	−0,6
35- 7-16	1	(1)	,18	(−0,7)	(−0,6)
36- 1- 8	6	**1,6**	,23	−0,2	−0,1
37-11-18	1	(1,5)	,32	(−0,6)	(−0,5)
38-11- 7	14	**2,6**	,42	+0,3	+0,5
42- 3- 2	6	**2,8**	,84	−0,5	−0,1
42- 8-26	10	**2,8**	,88	−0,6	−0,2
43- 2-20	2	**3,6**	,93	+0,1	+0,4
43- 8-15	3	**3,5**	,98	−0,1	+0,2

Mais, dès à présent, on peut tirer parti des descriptions qualitatives des anciennes éclipses pour mettre en évidence certaines particularités intéressantes du phénomène, dont l'interprétation pourrait conduire à préciser nos connaissances sur les influences solaires dans la haute atmosphère terrestre.

---

(1) Séance du 3 avril 1944.

(2) *Comptes rendus*, **171**, 1920, p. 1127; *L'Astronomie*, **35**, 1921, p. 261.

2. La luminosité L de la Lune pendant les éclipses de 1891 à 1943 a été déterminée dans l'échelle de A. Danjon (*loc. cit.*), d'après les nombreuses descriptions rapportées dans *L'Astronomie*. Le tableau I donne le nombre n des observations, les moyennes L_e obtenues et la phase Φ du cycle solaire (en fraction de la période considérée). Les meilleures valeurs sont indiquées en chiffres gras; les valeurs douteuses, placées entre parenthèses, sont généralement erronées par défaut pour les éclipses partielles et observées dans le crépuscule (4-9-95, 7-1-98; 30-1-34, 16-7-35 ...); les valeurs marquées * sont perturbées par l'effet de grandes éruptions volcaniques. Erreur moyenne d'une bonne détermination de L_e $\pm$ 0.4; erreur probable des L_e, $\pm$ 0.1 à $\pm$ 0.2 suivant n.

3. Une première approximation montre que les cycles successifs présentent, par rapport à la loi de luminosité moyenne, des différences systématiques $\Delta L = L_e - \overline{L}_e$ bien définies et égales en moyenne à $\overline{\Delta L} = -0.3$ (1890-1901); $+0.4$ (1901-1913); -0.3 (1913-1923); $+0.3$ (1923-1933); -0.3 (1933-1943). Après correction, les moyennes des valeurs retenues de L_e (chiffres gras du tableau I) sont (nombre d'éclipses entre parenthèses):

TABLEAU II.

Φ.	$\overline{L}$.	$\overline{\|R_L\|}$.	Φ.	$\overline{L}$.	$\overline{\|R_L\|}$.	Φ.	$\overline{L}$.	$\overline{\|R_L\|}$.
0.0—0.1...	1.4 (3)	0.50	0.3—0.4...	1.9 (2)	0.20	0.6—0.7...	3.0 (2)	0.15
0.1—0.2...	1.8 (3)	0.53	0.4—0.5...	2.4 (3)	0.30	0.7—0.8...	3.1 (2)	0.05
0.2—0.3...	1.9 (1)	—	0.5—0.6...	2.6 (2)	0.30	0.8—0.9...	3.2 (7)	0.10
						0.9—1.0...	3.6 (5)	0.24

La relation linéaire

$$L_\Phi = 1.3 + 2.4\Phi \tag{1}$$

représente ces moyennes avec une erreur moyenne de $\pm$ 0.1 seulement.

Cette loi diffère sensiblement de celle obtenue par Danjon, principalement au début du cycle; ce fait est attribuable, en grande partie, à l'influence sur cette dernière de séries d'éclipses perturbées, survenues à plusieurs reprises dans les premières années d'un cycle solaire (1890-91; 1903-04; 1913), éclipses rejetées de la statistique actuelle (§ 2).

Les écarts $\Delta L = L_e - L_\Phi$ sont portés dans le tableau I; les résidus par rapport à la loi particulière relative au cycle considéré sont

$$R_L = L_e - (L_\Phi - \overline{\Delta L}) = \Delta L - \overline{\Delta L};$$

le résidu moyen $\overline{|R_L|}$ est donné par le tableau II. L'écart moyen $\overline{|\Delta L|}$ (et aussi $\overline{|R|}$) paraît diminuer quand Φ croît comme si le phénomène se reproduisait avec moins de régularité au début des cycles, surtout lorsque $\Phi < 0.2$ (écart moyen $\pm$ 0.7 pour $\Phi < 0.2$, contre $\pm$ 0.3 pour $\Phi > 0.2$).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de deux stérols nouveaux et d'un ester à poids moléculaire élevé dans le* Parinarium macrophyllum *Sab.* Note de M. **Antonio Sosa**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Après avoir étudié (¹) le fruit de *Parinarium macrophyllum* (²), surtout au point de vue de la composition en glucides, protides et diastases, dans le présent travail nous étudions la portion insaponifiable des lipides de l'amande et un constituant lipoïdique de l'endocarpe du fruit. L'huile et les acides gras seront examinés ailleurs.

Graines. — L'huile de l'amande contient 94,5 % d'acides gras totaux et 0,85 % d'insaponifiable. Ce dernier ($0^g,5$), extrait par l'éther éthylique, est repris une première fois par ce solvant à l'ébullition qui laisse déposer des cristaux par refroidissement. Ceux-ci sont redissous à chaud dans le benzène : par refroidissement on obtient des cristaux incolores, en belles lames au microscope, que l'on finit de purifier par recristallisation dans l'alcool et dans un mélange alcool-benzène (1 : 1). Le produit ainsi obtenu est un phytostérol comme nous le verrons plus loin; nous le désignerons momentanément sous le nom de *Parinarium-stérol a* (81^{mg}). A partir des eaux-mères nous avons isolé un deuxième corps cristallisé, que nous avons purifié par recristallisations répétées dans l'acétone, l'alcool et l'alcool additionné de benzène; nous l'appellerons *Parinarium-stérol b* (63^{mg}). Finalement, les dernières eaux-mères évaporées sous vide (après séparation d'une troisième substance, onctueuse, de couleur jaune orangé) donnent une matière orangée, liquide ($0^g,12$), visqueuse, d'odeur aromatique et de goût épicé (C 77,15 %, H 11,28 %; P. M. 300; $C^{18}H^{32}O^2$) (³).

Stérols. — Ils sont lévogyres et donnent la réaction typique de Liebermann. L'analyse élémentaire et les déterminations des poids moléculaires (microcryométrie dans le camphre) donnent les chiffres suivants :

	C %.	H %.	P. M.
Stérol *a*	83,84	12,03	374
» *b*	84,0	12,0	400

Ces faits conduisent à attribuer la même formule brute $C^{28}H^{48}O$ à ces deux corps (calc. %, C 83,93; H 12,08; P. M. 400,6). L'insaturation de la molécule a été mise en évidence par microdétermination de l'indice d'iode (I. I.) (⁴) : dissous dans 1^{cm^3} de chloroforme et au bout de 1 h. 30 min. à 2 heures de contact avec $0^{cm^3},35$ du réactif de Hübl, $1^{mg},60$ du stérol *a* ont fixé une quantité d'iode équivalente à $0^{cm^3},80$ de $S^2O^3Na^2$ *n*/100 (I. I. = 63,4), tandis que ce

(¹) A. Sosa et V. Plouvier, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 569.

(²) C'est le Pommier du Cayor, *Ginger bread plum* ou Prunier à saveur de pain d'épice. C'est M. Aug. Chevalier qui nous a procuré cet intéressant matériel provenant du Sénégal.

(³) Les dosages de C et H ont été réalisés par M. S. Vertalier.

(⁴) Pour les microdéterminations des indices d'iode et de saponification, voir A. Sosa et Mme Sosa-Bourdouil, *Comptes rendus*, 1940, 210, p. 59.

chiffre est de $0^{cm^3},68$ pour $1^{mg},33$ du stérol *b* (I. I. = 64,8); l'indice d'iode calculé pour une double liaison dans $C^{28}H^{48}O$ est de 63,4. D'autre part ces deux phytostérols donnent, par chauffage avec l'anhydride acétique, des acétates solides que nous avons recristallisés dans l'alcool. Ces faits, joints aux constantes physiques indiquées plus bas, nous font croire qu'il s'agit de *deux phytostérols isomères, monoéthéniques* et *monohydroxylés*. Ils ne sont pas identiques puisque leur point de fusion est différent ainsi que celui des acétates; de plus le point de fusion du mélange des deux stérols et celui de leurs esters acétiques sont nettement abaissés.

		$[\alpha]_\lambda^{15}$ (dans le benzène).					P. F.
	P. F. (5).	λ 589mμ.	578mμ.	546mμ.	435mμ.	$\frac{[\alpha]_{435}}{[\alpha]_{546}}$.	des acétates (5).
Phytostérol *a*...	153°	—29°,4	—29°,7	—35°	—64°,7	1,84	26°
» *b*...	146°-147°	—28°,7	—29°	—33°,7	—62°,9	1,86	130°

Poils endocarpiques. — Chaque graine de *Parinarium* est insérée dans une des deux loges du fruit, qui est tapissée à l'intérieur par des poils tomenteux endocarpiques d'aspect cotonneux. Ces poils ont également fait l'objet de nos analyses. Nous avons extrait, par l'éther, une matière lipoïdique : 42^g de ces poils ont été épuisés par l'éther de pétrole (É 40-60°) dans un extracteur Soxhlet; par refroidissement il se dépose dans le sein du solvant $0^g,23$ d'une substance (0,54 %) d'aspect cireux et fondant à 78°. Par cristallisations repétées dans l'alcool, le benzène et dans un mélange de ces deux solvants, nous avons eu environ 100^{mg} d'un produit pur, cristallin, dont le point de fusion instantané est de 79-80° (5). Il est inactif à la lumière polarisée et extrêmement peu soluble à froid dans la plupart des solvants organiques (alcool, acétone, benzène, acétate d'éthyle, pyridine); il ne donne pas les réactions colorées des stérols. Sa formule est $C^{42}H^{84}O^2$:

	C %.	H %.	P. M.
Trouvé...............	81,3	13,57	640
Calculé...............	81,22	13,63	621

L'indice d'iode est nul. Les réactions des groupements carbonyle, carboxyle et hydroxyle ayant été négatives, nous avons pensé à la fonction ester, ce qui a été confirmé par l'expérience : $20^{mg},5$ du corps en question ont été saponifiés (4) par $1^{mg},91$ de KOH (indice de saponification I. S. tr. 93). L'alcool et l'acide que nous avons isolés dans cette dernière opération fondent respectivement, après purification, à 80 et 65° (5). Tous ces faits s'accordent pour attribuer au produit isolé la formule d'un *ester palmitique de l'alcool cérylique* (I. S. calc. 90,4).

En résumé, nous avons isolé dans l'amande du *Parinarium*, pour la première fois à notre connaissance, deux phytostérols nouveaux et, dans les poils endocarpiques du fruit, un ester de poids moléculaire élevé (palmitate de céryle).

---

(5) Les points de fusion ont été pris au bloc Maquenne.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'étude biochimique du* Prunus Nakaii *Léveillé* (Rosaceæ). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le *Prunus Nakaii* Lév. (= *P. japonica* Thunb. var. *Nakaii* Rehd.) est un arbuste de $1^{m},50$, à fleurs blanc-rosé, à fruits subglobuleux de 1^{cm}. Nous avons pensé qu'il pouvait renfermer, comme d'autres *Prunus*, de l'acide cyanhydrique sous forme hétérosidique dans tous ses organes et peut-être un flavonoloside dans ses feuilles.

En effet ses rameaux, feuilles et fleurs nous ont fourni de l'acide cyanhydrique : en avril des jeunes rameaux verts en contiennent $0^{g},030$ pour 100^{g} frais; cette teneur diminue au début de l'été, elle est de 0,017 en juin et reste à peu près la même jusqu'en janvier. Les feuilles sont beaucoup plus riches en acide cyanhydrique : elles en ont fourni 0,087 en avril, 0,132 en juin (maximum); nous avons ensuite constaté une diminution jusqu'à l'automne; les feuilles tombantes n'en renferment plus. Les fleurs, en avril, en ont fourni 0,040 et lors d'une seconde floraison, en septembre, 0,050.

La méthode biochimique de Bourquelot à l'invertine et à l'émulsine, appliquée aux feuilles en juin, a donné, par action de l'émulsine, un rapport sucre réducteur/acide cyanhydrique égal à 7,5, ce qui nous a fait supposer la présence d'amygdonitrileglucoside pour lequel le rapport théorique est 6,6. En septembre, le rapport plus élevé qui a été obtenu (16) indique la coexistence de principes non cyanogénétiques ([1]).

L'amygdonitrilglucoside a été isolé des feuilles (juillet) par épuisement à l'éther, dans un appareil de Soxhlet, d'un extrait incorporé à du sable fin, selon une technique déjà décrite ([2]). Il a été purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle et identifié par son point de fusion $+142°$, son pouvoir rotatoire α_D $-26°$ et son isomérisation en prulaurasoside en milieu alcalin observée au polarimètre.

La stabilisation des feuilles par l'alcool bouillant s'accompagne d'une libération importante d'acide cyanhydrique (environ 55 %), ce qui diminue beaucoup le rendement de l'extraction.

Tous les liquides d'essais biochimiques effectués sur des feuilles jeunes, d'avril à août, laissent déposer des cristaux jaunes, en prismes ou plaquettes rectangulaires, solubles dans les alcalis dilués avec coloration orangée : il s'agit d'un flavonoloside. Pour éviter que cette cristallisation fausse les analyses biochimiques, il faut filtrer puis diluer les liqueurs après une longue période de repos.

([1]) V. Plouvier, *Thèse Doct. ès sciences*, Paris, 1941, p. 31.

([2]) V. Plouvier, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2120.

L'extraction de ce flavonoloside a été effectuée sur 200^g de feuilles (juillet). Celles-ci sont projetées dans 4 fois leur poids d'alcool à 80° bouillant pour les stabiliser. Après 20 minutes d'ébullition, l'alcool est décanté et l'épuisement est achevé par un second traitement à l'alcool. Les colatures obtenues sont distillées sous pression réduite à consistance d'extrait mou : ce dernier est repris par 200$^{cm^3}$ d'eau tiède; la solution agitée à l'éther, puis abandonnée en lieu frais, laisser cristalliser le flavonoloside. Nous en avons obtenu environ 0^g,25 qui a été purifié par deux cristallisations dans l'eau.

Il se présente en petits prismes jaunes fondant à 194-202°. Son pouvoir rotatoire déterminé dans l'alcool à 96° est $\alpha_D \neq -214$ (pour la substance hydratée). L'essai chronométrique de Charaux fait apparaître les flocons d'aglycone après 4′40″. Ces résultats identifient cet hétéroside au prunoflavonoloside que nous avons déjà extrait des feuilles de *Prunus triloba* Lindl. et d'*Amelanchier botryapium* DC. (point de fusion 195-201°; $\alpha_D - 215°$; essai chronométrique 4^{s}35^m (³).

Les liqueurs d'essais, effectués sur les fleurs, ont donné lieu à une cristallisation semblable. La faible quantité de substance obtenue a seulement permis de vérifier le point de fusion voisin de 195° et de constater un pouvoir rotatoire fortement lévogyre : il s'agit du prunoflavonoloside.

En résumé, tous les organes étudiés du *Prunus Nakaii* renferment de l'acide cyanhydrique hétérosidique. De l'amygdonitrileglucoside a été extrait des feuilles, ainsi qu'un hétéroside flavonique, le prunoflavonoloside, déjà trouvé chez d'autres Rosacées.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^{h}30^m.

A. Lx.

(³) V. Plouvier, *Thèse Doct. ès sciences*, Paris, 1941, p. 94.